

23/35

PT 1.1993

(4)



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑯ **Patentschrift**  
⑯ **DE 197 26 961 C 1**

⑯ Int. Cl. 6:  
**C 22 C 1/08**  
B 22 F 3/11  
B 29 C 67/20  
C 04 B 38/06

⑯ Aktenzeichen: 197 26 961.3-24  
⑯ Anmeldetag: 25. 6. 97  
⑯ Offenlegungstag: -  
⑯ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 26. 11. 98

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑯ Patentinhaber:  
Forschungszentrum Jülich GmbH, 52428 Jülich, DE  
⑯ Vertreter:  
König, W., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 52064 Aachen

⑯ Erfinder:  
Buchkremer, Hans Peter, Dr., 52525 Heinsberg, DE;  
Nelles, Heinz, 52459 Inden, DE; Stöver, Detlev,  
Prof.Dr., 52382 Niederzier, DE

⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:  
DE 41 20 687 C1  
DE-AS 15 83 744  
DE-AS 15 33 319  
DE-AS 12 66 844  
DE-AS 11 74 080  
DE 38 16 337 A1

⑯ Verfahren zur Herstellung poröser Formkörper aus Metall, Keramik oder Kompositwerkstoffen

⑯ Es wird ein Verfahren zur Herstellung poröser Formkörper aus Metall, Keramik oder Kompositwerkstoffen beschrieben, bei dem ein als Ausgangsmaterial verwendetes Metallpulver, Keramikpulver bzw. Kompositpulver mit einem pulverförmigen Platzhaltermaterial vermischt, aus der Mischung ein dem herzustellenden Formkörper entsprechender Grünkörper gepreßt, das Platzhaltermaterial durch thermische Zersetzung aus dem Grünkörper ausgetrieben und der Grünkörper zum Formkörper gesintert wird. Die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß als Platzhaltermaterial mindestens ein bei Temperaturen unterhalb 200°C rückstandsfrei thermisch zersetzbare Ammoniumsalz oder mindestens eine bei Temperaturen unterhalb 200°C rückstandsfrei thermisch zersetzbare Ammoniüberbindung verwendet wird. Wegen der rückstandsfreien Zersetzung bei niedrigen Temperaturen wird ein kostengünstiges und einfaches durchzuführendes Verfahren zur Verfügung gestellt.

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung poröser Formkörper aus Metall, Keramik oder Kompositwerkstoffen, bei dem ein als Ausgangsmaterial verwendetes Metallpulver, Keramikpulver bzw. Kompositpulver mit einem pulverförmigen Platzhaltermaterial gemischt wird, als Platzhaltermaterial mindestens ein bei Temperaturen unterhalb 200°C rückstandslos thermisch zersetzbares Ammoniumsalz oder mindestens eine bei Temperaturen unterhalb 200°C rückstandslos thermisch zersetzbare Aminoverbindung verwendet wird, aus der Mischung ein dem herzustellenden Formkörper entsprechender Grünkörper gepreßt wird, das Platzhaltermaterial durch thermische Zersetzung aus dem Grünkörper ausgetrieben wird und der Grünkörper zum Formkörper gesintert wird.

Es sind Verfahren zur Herstellung poröser Fremdkörper bekannt, bei denen als Platzhaltermaterialien üblicherweise entweder relativ hochschmelzende organische Verbindungen, hochschmelzende anorganische Verbindungen oder niedrigschmelzende Metalle verwendet werden.

Bei Einsatz von hochschmelzenden organischen Verbindungen als Platzhalter können diese in der Regel erst bei Temperaturen oberhalb von 250°C zersetzt werden. Die Zersetzungprodukte müssen dann mit geeigneten Lösungsmitteln aus dem Grünkörper entfernt werden. Alternativ können die organischen Verbindungen bei noch höheren Temperaturen auch durch Verdampfen direkt aus dem Grünkörper ausgetrieben werden. Der Zeitaufwand bei der Platzhalterentfernung ist jeweils hoch. Des weiteren reagieren die bei der thermischen Zersetzung entstehenden Zersetzungprodukte insbesondere bei der Herstellung metallischer Formkörper mit dem Formkörpermateriale und hinterlassen nicht vertretbar hohe Konzentrationen an Verunreinigungen. Wegen der hohen Temperaturen und der Reaktivität der Zersetzungprodukte müssen in der Regel bei derartigen Verfahren nacheinander mehrere Rezipienten und/oder Ofen benutzt werden. Überdies expandieren Thermoplasten beim Aufheizen, insbesondere am Glasübergangspunkt, was sich nachteilig auf die Stabilität des Grünkörpers während der Platzhalterentfernung auswirkt.

Werden hochschmelzende anorganische Verbindungen, wie z. B. Alkalosalze, oder niedrigschmelzende Metalle, wie z. B. Magnesium, Zinn, Blei, verwendet, müssen ebenfalls sehr hohe Temperaturen von 600°C bis 1000°C für die Platzhalterentfernung im Vakuum aufgewendet werden. Dies erfordert sehr viel Zeit und ist energetisch aufwendig. Des weiteren kommt es auch hier insbesondere bei der Herstellung metallischer Formkörper zu hohen Verunreinigungskonzentrationen.

Oberflächenverunreinigungen können zwar oftmals durch nachträgliche naßchemische Behandlungen vermindert werden. Diese Maßnahme ist aber wiederum zeitaufwendig und kann nicht die Entfernung sämtlicher Verunreinigungen und die Beibehaltung der gewünschten mechanischen Eigenschaften des Formkörpermateriale gewähren.

Es ist des weiteren aus der DE-AS 15 33 319 ein Verfahren zur pulvermetallurgischen Herstellung poröser Zinkkörper aus oberflächlich oxidierten Zinkteilchen bekannt, bei dem ein sublimierbares Ammoniumhalogenid als Platzhaltermaterial eingesetzt wird. Dafür werden die Zinkteilchen unter Zusatz einer der gewünschten Porösität entsprechenden Menge des Ammoniumhalogenids unter Druck vorverdichtet und der vorverdichtete Preßkörper bei verminderter Druck auf eine höhere Temperatur als 200°C unterhalb der Sintertemperatur erhitzt und nach der Sublimation eines weSENTLICHEN Teiles des Ammoniumhalogenids die Temperatur auf die Sintertemperatur erhöht. Bei einer Sintertemperatur

von 320°C ergeben sich dabei Sublimationstemperaturen von 120°C und höher.

Ein solches Platzhaltermaterial verflüchtigt sich also bereits bei Temperaturen, bei denen es auch bei der Herstellung metallischer Formkörper zu keiner wesentlichen chemischen Reaktion mit dem Körpermateriale kommt. Die dampfförmigen Zersetzungprodukte können mit Pumpen und Abscheidern oder mit einer einfachen Inertgasspülung des Ofens abgezogen werden. Da die Zersetzungprodukte derart einfach abgezogen werden können, ist nach der Platzhalterentfernung nahezu kein Reinigungsaufwand und auch kein Wechsel des Ofens erforderlich.

Für das bekannte Verfahren werden die Zinkteilchen stets allein mit dem Ammoniumhalogenid gemischt. Um einen stabilen Formkörper erreichen zu können, müssen die Körner des Zinkpulvers nach dem Mischen und Pressen Kontakt zueinander aufweisen, damit die einzelnen Körner durch den Sinterprozess miteinander verbunden werden können. Hierbei muß eine gute Durchmischung gewährleistet sein, so daß möglichst wenig zinkfreie Raumzonen entstehen. Nachteilig ist bei dem bekannten Verfahren, daß die Verteilung der Zinkkörner allein durch den Mischvorgang beeinflußbar ist.

Es ist nun Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren der eingangs genannten Art bereitzustellen, mit dem auf zuverlässige Art und Weise eine vorteilhafte Verteilung der Metall-, Keramik- bzw. Kompositwerkstoffkörner um das Platzhaltermaterial herum erreicht werden kann.

Bei einem Verfahren der eingangs genannten Art wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß zumindest das pulverförmige Platzhaltermaterial für den Mischvorgang befeuchtet wird.

Durch die Befeuchtung legt sich um das Platzhaltermaterial ein Feuchtigkeitsfilm. Aufgrund der Oberflächenspannung trägt dieser Feuchtigkeitsfilm dazu bei, daß sich die Körner des Ausgangsmaterials möglichst dicht um die Körner des Platzhaltermaterials herum gruppieren und so eine zusammenhängende Struktur gebildet wird. Insbesondere bei hochporösen Formkörpern, bei dem die Körner des Platzhaltermaterials deutlich größer sind als die des Ausgangsmaterials, zeigt dieser Feuchtigkeitsfilm seine positive Wirkung.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch so ausgeführt werden, daß zur Befeuchtung Petrolether verwendet wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch so ausgeführt werden, daß zur Befeuchtung wasserfreies Ethanol verwendet wird. Als weitere Befeuchtungsmittel eignen sich alle Lösungsmittel, welche das Platzhaltermaterial nicht lösen.

Insbesondere ist es vorteilhaft, das erfindungsgemäße Verfahren so auszuführen, daß als Ammoniumsalz Ammoniumhydrogencarbonat, Ammoniumnitrid und/oder Ammoniumbicarbonat verwendet wird. Ammoniumhydrogencarbonat ist beispielsweise mit ca. DM 20,00 pro kg sehr billig, zerstetzt sich bereits ab Temperaturen von 60°C komplett und läßt sich ohne jegliche Rückstände aus dem Grünkörper entfernen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch so ausgeführt werden, daß als Aminoverbindung Hexamethylenetetramin verwendet wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann vorteilhaft auch so ausgeführt werden, daß das Metall- bzw. das Keramikpulver vor dem Fressen zum Grünkörper mit einem Kunststoffcoating verschen wird.

Ein derartiges Coating ist beispielsweise für die Herstellung von metallischen Formkörpern aus Metallpulvern mittels eines Spritzverfahrens bekannt. Hierbei werden die spä-

ter zu sinternden Metallpulverteilchen von Kunststoff umgeben, wodurch bei Temperaturbeaufschlagung ein fließfähiges Gemisch entsteht.

Ein derartiges Coating der Metall-, Keramik- bzw. Kompositpulverteilchen erhöht die Stabilität des Grünkörpers bei der Platzhalterentfernung. So ist es nicht ausgeschlossen, daß bei der Herstellung hochporöser Formkörper insbesondere bei der Verwendung von Pulvern mit sphärischen Körnern ohne Coating die Stabilität der Formkörper bei der Platzhalterentfernung verloren geht und die Grünkörper zusammensetzen. Das Coating hingegen hält den Grünkörper bis zu den Sintertemperaturen zusammen. Im Bereich der Sintertemperatur wird dann das Kunststoff-Coating unmittelbar vor dem eigentlichen Sinterprozeß ausgetrieben.

Es ist vorteilhaft, das erfundungsgemäße Verfahren so auszuführen, daß das Coating aus Polyvinylacetat oder Polyethylen besteht.

Schließlich kann das erfundungsgemäße Verfahren auch so ausgeführt werden, daß das Coating aus einem Gemisch unterschiedlicher Kunststoffe mit unterschiedlichen Zersetzung- bzw. Verdampfungstemperaturen besteht. Zersetzen sich bzw. verdampfen die verwendeten Kunststoffe bei verschiedenen Temperaturen, kommt es bei Temperaturerhöhung zu einem allmählichen und damit sehr schonenden Abbau der eingesetzten Kunststoffe.

Im folgenden wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels erläutert.

Als Beispiel dient die Herstellung eines zu 64% porösen Formkörpers aus SS316L-EDELSTAHL (diese US-Bezeichnung steht für eine Legierung ähnlich DIN 1.4541). Das Ausgangspulver, ein sphärisches Pulver mit einer Korngröße von weniger als 8 µm, hat eine Feststoffdichte von 7,9 g/cm<sup>3</sup>. Als Platzhalter wird Ammoniumhydrogencarbonat (NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>) mit einer Dichte von 1,58 g/cm<sup>3</sup> verwendet. 3 cm<sup>3</sup> des Metallpulvers und 7 cm<sup>3</sup> des Platzhalters werden mit Petrolether versetzt und anschließend in einem Polyethylengefäß unter Drehen auf einer Rollbank vermischt. Dieses Gemisch wird in eine Preßform gegeben und mittels uniaxialen Pressens zu einem Grünkörper verdichtet. Der Grünkörper wird anschließend in einen Sinterofen gebracht, in dem er bei 80°C vier Stunden lagert. Bereits bei einer Temperatur von 60°C zersetzt sich das Platzhaltermaterial nach folgender Reaktion:



Die Zersetzungsprodukte werden während der vierstündigen Lagerung mit einer Argonpulung aus dem Sinterofen entfernt und direkt ins Abgas gegeben.

Nach dieser Platzhalterentfernung liegt ein poröser Körper mit einer Porosität von etwa 70% vor. In demselben Sinterofen wird dieser poröse Körper nun bei 1330°C im Vakuum gesintert. Hiernach weist der Formkörper eine Porosität von 64% auf.

Höhere Porositäten mit hoher Formstabilität können bei einem sphärischen Ausgangspulver erreicht werden, wenn dieses mit einem Coating aus Polyvinylacetat versehen wird. Die eingesetzte Kunststoffmenge kann beispielsweise 2 Gewichtsprozent an der Pulvereinwaage betragen. Dies führt zu einer Steigerung der Grünporosität auf ca. 80% und der Endporosität nach dem Sintern auf ca. 74%. Ausgehend von Pulver in spritziger Form können auch ohne Kunststoffcoating hochporöse Formkörper einer Porosität von bis zu ca. 90% hergestellt werden. Spritzige Pulver sollten daher nicht mit einem Coating versehen werden. Außerdem müßten dann wegen der viel größeren Oberfläche sogar bis zu 7 Gewichtsprozent Polyvinylacetat eingesetzt werden, was zu einer höheren Verunreinigung des fertigen Formteils führen

würde.

Es können ohne weiteres mit den neuen Platzhaltern Proben aus 316L-EDELSTAHL wie auch aus Eisen mit Porositäten von bis zu 90% hergestellt werden. Ferner können sehr feine 5 Poren erzeugt werden.

#### Patientansprüche

##### 1. Verfahren zur Herstellung poröser Formkörper aus Metall, Keramik oder Kompositwerkstoffen, bei dem

- a) ein als Ausgangsmaterial verwendetes Metallpulver, Keramikpulver bzw. Kompositpulver mit einem pulvelförmigen Platzhaltermaterial gemischt wird,
- b) als Platzhaltermaterial mindestens ein bei Temperaturen unterhalb 200°C rückstandsfrei thermisch zersetzbare Ammoniumsalz oder mindestens eins bei Temperaturen unterhalb 200°C rückstandsfrei thermisch zersetzbare Aminoverbindung verwendet wird,
- c) aus der Mischung ein dem herzustellenden Formkörper entsprechender Grünkörper gepreßt wird,
- d) das Platzhaltermaterial durch thermische Zersetzung aus dem Grünkörper ausgetrieben wird und
- e) der Grünkörper zum Formkörper gesintert wird.

##### dadurch gekennzeichnet, daß

- f) zumindest das pulvelförmige Platzhaltermaterial für den Mischvorgang befeuchtet wird.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Befeuchtung Petrolether verwendet wird.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Befeuchtung wasserfreies Ethanol verwendet wird.
- 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Ammoniumsalz Ammoniumhydrogencarbonat, Ammoniumnitrid und/oder Ammoniumbicarbonat verwendet wird.
- 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Aminoverbindung Hexamethylenetetramin verwendet wird.
- 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall- bzw. das Keramikpulver vor dem Pressen zum Grünkörper mit einem Kunststoffcoating versehen wird.
- 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Coating aus Polyvinylacetat oder Polyethylen besteht.
- 8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Coating aus einem Gemisch unterschiedlicher Kunststoffe mit unterschiedlichen Zersetzungsbzw. Verdampfungstemperaturen besteht.

- Leerseite -